

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-082167
 (43)Date of publication of application : 02.04.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 03-245931

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1991

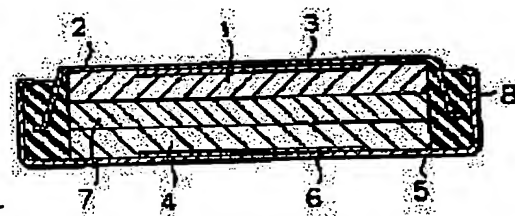
(72)Inventor : TAKAHASHI MASATOSHI
 WATANABE HIROSHI
 OSHITA RYUJI
 YOSHIMURA SEIJI
 FURUKAWA SANEHIRO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the cyclic characteristics by composing a battery of a positive pole, a carbon negative pole capable of charging and discharging, and nonaqueous electrolyte liquid, and letting the nonaqueous electrolyte liquid include propylene carbonate and dimethyl carbonate.

CONSTITUTION: A positive pole 4 is of active material which can be charged comprising cobalt oxide of a charging voltage of 3.8V or more by 85wt.% to which fluorine resin for conductive agent is added by a ratio of 5wt.% to be mixed and moulded. This is pressure-applied to a positive pole collector 6 fixed to an inner bottom surface of a positive pole can 5. A separator 7 comprises a porous film of polypropylene, and is impregnated with electrolyte comprising mixed solvent of propylene carbonate and dimethyl carbonate in which lithium hexafluorophosphate for lithium salt is dissolved at a ratio of 1mol/1. By using such a mixed solvent, decomposition at a high potential is restricted, and generation of gas or increase of an inner resistance is eliminated, thereby a battery having good cyclic characteristics and good storage characteristics can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.1997
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.03.2000
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3157209
 [Date of registration] 09.02.2001
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-05311
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.04.2000
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3157209号

(P3157209)

(45) 発行日 平成13年4月16日 (2001. 4. 16)

(24) 登録日 平成13年2月9日 (2001. 2. 9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-245931

(22) 出願日 平成3年9月25日 (1991. 9. 25)

(65) 公開番号 特開平5-82167 JP-A-5-82167

(43) 公開日 平成5年4月2日 (1993. 4. 2)

審査請求日 平成9年8月6日 (1997. 8. 6)

前置審査

(73) 特許権者 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100111383

弁理士 芝野 正雅

審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充電時の電圧が3.8V以上の正極と、充放電可能な炭素材料からなる負極と、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを含有する非水系電解液とから成り、該非水系電解液の溶質がヘキサフルオロリン酸リチウムであることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 前記負極が、充放電可能なコークス、熱分解炭素、或いは黒鉛であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記正極が、マンガン酸化物、コバルト酸化物、或いはニッケル酸化物であることを特徴とする請求項1、または2記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は、正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池に係り、特にその電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 正極と、リチウムを活性物質とする負極とを用いた非水系電解液二次電池は、その高エネルギー密度や優れた保存特性などが注目され、現在も活発な研究開発が行われている。その中でも正極に充電時の電圧が3.8V以上の材料（例えばコバルト酸化物やマンガン酸化物）を用い、負極に炭素材料を用いた非水系電解液二次電池はエネルギー密度が非常に高く、サイクル特性にも優れるため有望な電池系である。この電池系を実用化する上で最も重要な課題となっているのが、安定な電解液の探索である。

【0003】 特にこの種の二次電池では、正極側で高電

位に保たれるため、電解液は分解されやすい状況になる。従って、電解液の選択においてはこれらの点を考慮した組成とすることが必要不可欠である。そのため、これまでも種々の電解液を用いることが提案されているが、それらの大部分は、溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの高沸点溶媒に、1, 2-ジメトキシエタンや、1, 3-ジオキソランなどの低粘度溶媒を混合したものであり、一方、溶質としては過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウムなどを使用することが示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】然し乍ら、上述した電解液を用いても、必ずしも十分な特性が得られるわけではない。そこで、本発明は前記問題点に鑑みて為されたものであって、この種電池の高活性な正、負極と電解液との反応性を制御することにより、保存特性、並びにサイクル特性に優れた非水系電解液二次電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の非水系電解液二次電池は、充電時の電圧が3.8V以上の正極と、充放電可能な炭素材料からなる負極と、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを含有する非水系電解液とから成り、該非水系電解液の溶質がヘキサフルオロリン酸リチウムであることを特徴としている。

【0006】

【作用】前述した如く、この種非水系電解液二次電池では、電解液の分解反応が生じやすく、これが種々の電池特性を劣化させる主因となっていると考えられる。それに対して、本発明によれば、溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを含有し、かつ電解液の溶質がヘキサフルオロリン酸リチウムである非水系電解液を用いると電解液の分解が抑制され、その結果、保存特性、並びにサイクル特性に優れた非水系電解液二次電池が得られる。

【0007】

【実施例】以下に本発明の非水系電解液二次電池の理解を助ける為の参考例と比較例1及び2、更に本発明の実

* 施例と比較例3及び4とを対比して、詳述する。

【0008】 [参考例]

図1は本発明を説明する為の参考例としての偏平形非水系電解液二次電池の断面図を示す。1は充放電可能なコークス材料より成る負極であり、負極缶2の内底面に固着された負極集電体3に圧着されている。4は正極であって充電可能な活物質であり、充電時の電圧が3.8V以上のコバルト酸化物85重量%に、導電剤としてアセチレンブラック10重量%、及び結着剤としてフッ素樹脂5重量%の割合で加え、十分混合した後、成型したものである。そしてこれを正極缶5の内底面に固着した正極集電体6に圧着している。7はポリプロピレン製多孔性膜よりなるセパレータであって、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒（体積比50:50）にリチウム塩としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（フッ素系ルイス酸リチウム）を1モル/1の割合で溶解した電解液が含浸されている。8は絶縁パッキングであり、この電池寸法は直径24mm、高さ3mmである。そしてこの電池を参考電池Sとした。

20 【0009】 [比較例1]

有機溶媒としてプロピレンカーボネイトを用いた以外は前記参考例と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Xとした。

【0010】 [比較例2]

有機溶媒としてプロピレンカーボネイトと1, 2-ジメトキシエタン（体積比50:50）を用いた以外は前記参考例と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Yとした。

30 【0011】これらの電池S、X、Yを用い、サイクル特性を比較した。このときの充放電条件は、充電電流を3mA、充電終始電圧を4.2V、放電終始電圧を3.0Vとした。この結果を、図2に示す。この図2から明らかなように、参考電池Sは、比較電池X、Yに比べてサイクル特性に優れている。

【0012】次に、これらの電池S、X、Yを充電後に取り出し、60℃で20日間保存した後の電池厚み及び内部抵抗を下表に示す。

【0013】

【表1】

電池（電解液）	電池厚み	内部抵抗
参考電池 S (PC/DMC)	3.00mm	8～10Ω
比較電池 X (PC)	3.02mm	10～15Ω
比較電池 Y (PC/DME)	3.10mm	20～28Ω

【0014】以上のように、非水系電解液に耐酸化性に優れたプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用いると、高電位での分解が抑制され、ガス発生や内部抵抗上昇がなく、サイクル特性や保存特性に優れた電池が得られる。但し、図2から理解されるように、参考電池Sの電池放電容量は、約80mAh程度である。

【0015】【実施例】

正極に充放電可能なマンガン酸化物を、負極に充放電可能な熱分解炭素材料を用い、電解液溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネート（体積比30：30：40）を用いた以外は前記参考例と同様の電池を作製した。そしてこの電池を本発明電池Aとした。

【0016】【比較例3】

電解液溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒（体積比5.0：5.0）を用いた以外は前記実施例と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Vとした。

【0017】【比較例4】

電解液溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとテトラヒドロフランの混合溶媒（体積比30：30：40）を用いた以外は前記実施例と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Wとした。

【0018】これらの電池A、V、Xを用い、前記参考例と同一条件にて電池のサイクル特性を調べ、その結果を図3に示す。図3より電解液溶媒にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用いると、優れたサイクル特性を示すことが分かる。この図3から理解されるように、本発明電池Aの電池放電容量は、約90mAh程度である。

【0019】

【0020】ところで、図2及び図3の対比から、本発明電池Aは、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒にリチウム塩としてのヘキサフルオロ*

*リン酸リチウム（フッ素系リチウム）を溶解した電解液を用いた参考電池Sに比べて、電池放電容量が大きい。これは、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを含有する混合溶媒と溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウムとからなる非水系電解液を用いた効果であると推察される。また前記負極1としては、充放電可能なコークスや、熱分解炭素以外に、黒鉛も用いることができる。更に正極活物質としては充電時の電圧が3.8V以上のマンガン酸化物以外に、コバルト酸化物、ニッケル酸化物などが用い得る。

【0021】

【発明の効果】本発明は以上の説明から明らかなように、充電時の電圧が3.8V以上の正極と、充放電可能な炭素材料からなる負極と、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを含有する非水系電解液とを備え、前記非水系電解液の溶質がヘキサフルオロリン酸リチウムであるので、電解液の分解が抑制され、その結果、この種非水系電解液二次電池の保存特性、及びサイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例の非水系電解液二次電池の内部構成を示す断面図である。

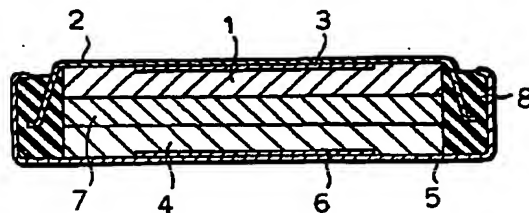
【図2】参考電池と比較電池とのサイクル特性図である。

【図3】本発明電池と比較電池とのサイクル特性図である。

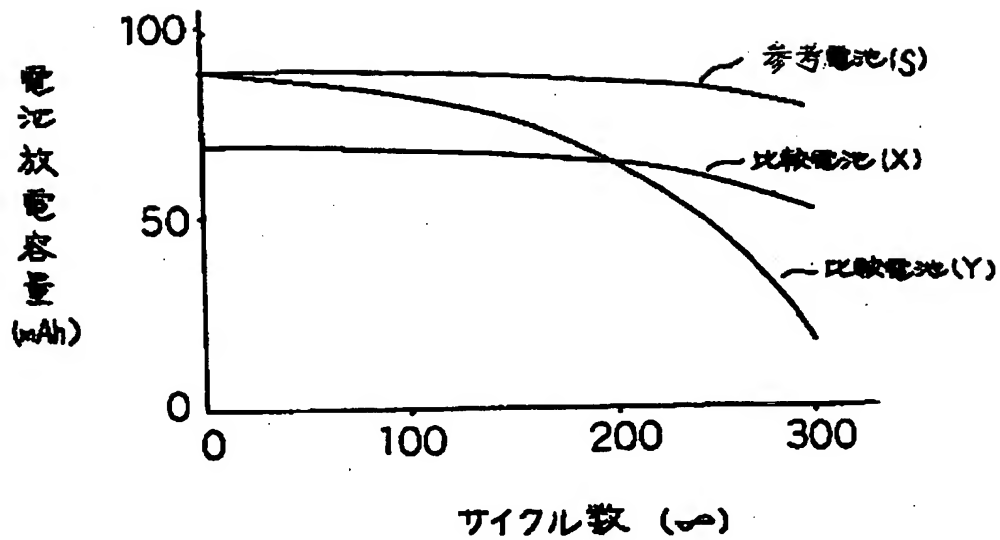
【符号の説明】

1 負極
4 正極
7 セパレータ
A 本発明電池
S 参考電池
X、Y、V、W 比較電池

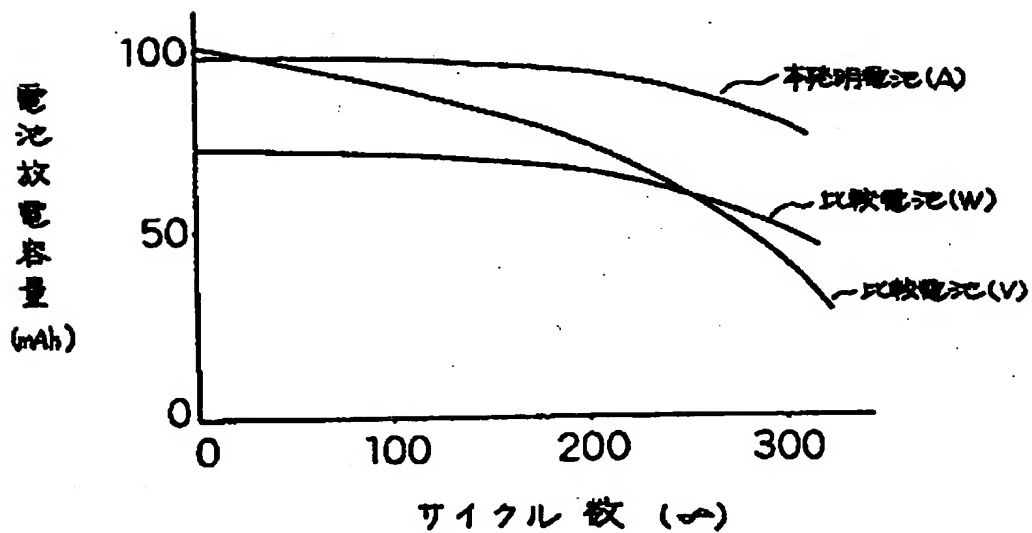
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 吉村 精司
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三
洋電機株式会社内

- (56)参考文献 特開 平2-195661 (J P, A)
特開 平2-165576 (J P, A)
特開 平2-10666 (J P, A)
特開 昭63-121260 (J P, A)
特開 平5-74441 (J P, A)
特開 平5-41245 (J P, A)
特開 平6-267075 (J P, A)
特開 平4-171674 (J P, A)
特開 平3-250565 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B 名)

H01M 10/40
H01M 4/02 - 4/04
H01M 4/38 - 4/62
H01M 6/16